

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-190274

(P2003-190274A)

(43) 公開日 平成15年7月8日 (2003.7.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
A 6 1 L 29/00		A 6 1 L 29/00	D 4 C 0 6 6
A 6 1 J 1/10		A 6 1 J 15/00	A 4 C 0 8 1
15/00		A 6 1 M 5/14	3 6 5 4 F 0 7 3
A 6 1 M 5/14	3 6 5	C 0 8 J 7/00	3 0 6
C 0 8 J 7/00	3 0 6		C E Q
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-398991(P2001-398991)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 熊井 裕司

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 10007/698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

Fターム(参考) 4C066 AA05 AA10 BB01 CC01 DD01

FF01 PP04

4C081 AC08 BB07 BC02 CA121

CB051 CC06 DA03 EA15

4F073 AA32 BA04 BB03 CA01

(54) 【発明の名称】 医療用チューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性に優れた1, 2-ポリブタジエン樹脂製の医療用チューブを提供すること。

【解決手段】 1, 2-ポリブタジエン樹脂製チューブにプラズマ処理を施すことからの医療用チューブの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2-ポリブタジエン樹脂製チューブにプラズマ処理を施すことからなる医療用チューブの製造方法。

【請求項2】 経腸栄養カテーテルのチューブである請求項1に記載された医療用チューブの製造方法。

【請求項3】 輸液注入ラインのチューブの少なくとも一部である請求項1に記載された医療用チューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は医療用チューブの製造方法に関し、さらに詳しくは柔軟性が改良された1, 2-ポリブタジエン樹脂からなる医療用チューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、血液バッグ、輸液容器や補給栄養剤容器などからの輸血や輸液などに際しては、軟質塩化ビニル樹脂製の医療用チューブが汎用されている。それは、軟質塩化ビニル樹脂製のチューブは、透明性、柔軟性、取扱性などに優れ、製造が容易であることによる。しかしながら、塩化ビニル樹脂製のチューブは、輸液中に脂溶性の高いニトログリセリン、硝酸イソソルバイトなどの薬剤が含まれている場合にかかる薬剤がチューブ内面に吸着されるなどの問題や、含塩素系廃棄物の焼却処理などにおいて問題を生じることがある。このため、塩化ビニル樹脂からの材料転換が望まれている。

【0003】このような事情から、医療用チューブの材料として薬剤の吸着性が低い1, 2-ポリブタジエン樹脂（以下では1, 2-PBD樹脂という。）の使用が検討されている。例えば、殺菌時の耐放射線性の改良が特開平5-98075号公報に、チューブ内壁への気泡付着性の改良が特開平5-329202号公報に、外表面を架橋させた医療用部材が特開2000-129017公報に、また低密度ポリエチレンと流動パラフィンとを組み合わせた医療用チューブが特開2001-104473公報に開示されている。

【0004】ところで、1, 2-PBD樹脂は結晶性の重合体であり、これで形成したチューブは、軟質塩化ビニル樹脂製の医療用チューブに比べて、硬く、柔軟性に欠け、経腸栄養カテーテルなどとして患者の鼻腔を經由して体内に挿入する際に患者に苦痛を与えることになり、改良が求められている。このような苦痛を低減させるには、1, 2-PBD樹脂の結晶性を低下させることが考えられる。しかし、1, 2-PBD樹脂の結晶性が低下するとカテーテルの強度が低下する恐れがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強度を低下させずに、1, 2-ポリブタジエン樹脂製の医療用チューブに柔軟性を付与する方法を提供することにあ

る。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、1, 2-ポリブタジエン樹脂製のチューブに低温プラズマ処理を施すことにより、強度を低下させずに医療用チューブに必要な柔軟性が付与されることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明によれば、1, 2-ポリブタジエン樹脂製のチューブにプラズマ処理を施すことからなる医療用チューブの製造方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用する1, 2-ポリブタジエン樹脂（以下、「1, 2-PBD樹脂」と記す。）は、特定のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、クロム化合物と有機アルミニウム化合物、チタン化合物と有機アルミニウム化合物、モリブデン酸の有機エステル、Co(CO)₈、MoC₁₅や塩化パラジウムなどを触媒として1, 3-ブタジエンを溶液重合や乳化重合することで得られる結晶性のポリマーである。ポリマー鎖中の好ましい1, 2-結合の含有量（赤外線分光計によるモレロ法）は70モル%以上、さらに好ましくは85モル%以上、結晶化度は5～50重量%が好ましく、さらに好ましくは10～40重量%のものである。また、1, 2-結合は、シンジオタクチック、アイソタクチックのいずれでもよい。かかる1, 2-ポリブタジエン樹脂は市販されており、商品名JSR RB（JSR社製）として入手可能である。

【0008】本発明の医療用チューブの製造方法は、1, 2-PBD樹脂製医療用チューブに低温プラズマ処理を施すものである。1, 2-PBD樹脂製チューブの製造方法はとくに限定されないが、通常、押出成形機を用いて押出成形を行う。押出成形に使用する1, 2-PBD樹脂には、必要により、衛生上支障のない添加剤、例えば、酸化剤、紫外線吸収剤、架橋剤などを加えることができる。添加剤として脂肪酸アミド化合物の使用は、押出成形性を良好にするとともに、得られるチューブの柔軟性をも改良するので好ましいものである。

【0009】脂肪酸アミド化合物は、特に限定されないが、通常、炭素数が7以上の高級脂肪酸の誘導体である第一酸アミドおよびビスアミドが挙げられる。飽和脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、ラウリル酸、トリデシル酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、リグノセリン酸などが挙げられる。不飽和脂肪酸としては、例えば、ウンデシル酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸などが挙げられる。脂肪酸アミド化合物の具体例としては、ステアロアミド、オレイオアミド、パルミトアミド、ヤシ油脂脂肪酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オキシステアリン酸のエチレン

ジアミドなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。なかでも好ましいのは不飽和脂肪酸アミド化合物であり、とくにオレイオアミドが好ましい。脂肪酸アミド化合物は、1, 2-PBD樹脂100重量部当たり0.05~5重量部の割合が好ましく、さらに好ましくは0.1~1重量部の割合である。

【0010】1, 2-PBD樹脂製チューブの押出成形に際しては、予め1, 2-PBD樹脂と必要により加える添加剤とを任意の手段で混練して調製した組成物を用いることもできるが、一軸あるいは二軸押出機で両者を混練して押出す方法が好ましい。押出成形された1, 2-PBD樹脂製チューブは必要により架橋させることができる。架橋形成は架橋剤を用いても可能であるが、架橋剤を使用せずに、紫外線、電子線などの電離放射線の照射やプラズマ処理などによっても可能であり、後者の方法が好ましい。

【0011】次に、押出成形された1, 2-PBD製チューブに低温プラズマ処理を施すことが本発明の特徴である。低温プラズマ処理は、一般に、高分子のバルクの性質そのものに影響を与えることなく、表面層部分のみの改質が可能であり、高分子表面の濡れ性、親水性、接着性、帯電性などの向上を目的として従来から幅広く利用されている。低温プラズマ処理には、大気圧下で行うコロナ放電も使用できるが、低圧力下で電離放電を行うグロー放電が一般的である。本発明における低温プラズマ処理もグロー放電によるものである。

【0012】グロー放電は、通常 10^{-2} ~ 10 mmHg (1.3~1,300 Pa)の低圧気体中で放電を行ってプラズマ状態を作り出すが、グロー放電により電子、イオン、ラジカルなどの活性種、紫外線を含む種々の波長の光が放出され、これらが実際の表面処理のエネルギー源となっている。放電周波数は10 Hz~2 GHzの高周波が用いられるが、13.56 MHzが一般的である。本発明においては、放電方式はとくに制限されず、容量結合型、誘導結合型のどちらであってもよく、また内部電極および外部電極のいずれでもよい。電極形式もとくに制限されず、平行平板型、コイル型あるいはシリンダ型などのいずれでもよい。

【0013】プラズマ発生ガスとしては、アンモニア、アルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、二酸化窒素、空気、酸素、メタン、エタン、プロパン、水素などが用いられる。好ましいガスは、窒素、酸素などである。プラズマ処理温度は0~200℃の範囲、好ましくは10~70℃であり、圧力は1.3~260 Pa程度、パワーは10~200 W程度、処理時間は0.5~10分程度である。

【0014】このようにして低温プラズマ処理されて製造される本発明の医療用チューブは、チューブの柔軟性が良好となると共に、強度も改良される。1, 2-PB

D樹脂製チューブにプラズマ処理を施すことによりチューブの柔軟性が向上するなどの効果が得られることの理由は明確ではないが、結晶性が変化することによるものと考えられる。

【0015】本発明で製造される医療用チューブは、用途は特に限定されず、例えば、輸液・輸血セットのチューブ、薬液容器用チューブ、採血用チューブ、カテーテル類などに使用可能である。本発明の医療用チューブは、耐薬品性、薬品非吸着性、耐酸・アルカリ性に優れ、体液や胃液などに対する耐性および可撓性とともな適度な腰の強さ(硬さ)を有していることから、とくに好ましい用途は、経腸栄養(補給用)カテーテルなどの体内留置型カテーテルおよび種々の薬剤が側管から注入される輸液注入ラインのチューブなどである。

【0016】次に医療用チューブの例を図面を参照して経腸栄養(補給用)カテーテルおよび輸液注入ラインについて簡単に説明する。経腸栄養(補給用)カテーテルの1例の使用状態を図1に示す。経腸栄養(補給用)カテーテル1は図示のように鼻腔から挿入され、食道、胃を経て腸内に留置される。該カテーテル1は、本体のチューブ2とその栄養剤補給側の端部に設けたY字管3と、体内挿入側の端部に設けたオリーブ4とから構成され、チューブ2内にはその腸への挿入を容易且つ確実にするためのスタイレット5が挿通される。

【0017】Y字管3は、スタイレット5の挿通および抜去口も兼ねる栄養剤補給用バッグとの接合部を有する直管部31とカテーテル先端の位置を確認するために空気を注入したり、消化液を吸引したり、あるいはカテーテル管内を水洗するための側注管32が、通常、直管部31に対して40~60度程度の角度で直管部31と一体に形成された全体としてはほぼY字様の形状を有する部材である。Y字管3は、通常、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性プラスチックで形成されており、チューブ2とは、通常、接着剤あるいは融着によって結合される。

【0018】オリーブ4は、カテーテルを体内に挿入する過程でスタイレット5の先端がカテーテル先端から跳び出して臓器壁面を損傷することを防止するための、カテーテルの先端に設置した栄養剤が通過可能な側孔41を有するオリーブの実際の様な形状をした保護部材である。耐酸性が必要なことから、オリーブ4は、通常、1, 2-PBD樹脂やフッ素系樹脂などで形成されており、チューブ2とは、通常、接着剤あるいは融着によって結合される。

【0019】スタイレット5は、Y字管3の直管部31の先端からカテーテル内に挿通され、カテーテルの鼻腔から腸内への挿入を容易且つ確実にするための可撓性のある金属製の線状体(例えば、SUSの撚り線、杆状物など)である。カテーテルが所定の体内に挿入された後はカテーテルから抜去される。

【0020】また、チューブの斜視図を図2に示すが、チューブ2にはその長さ方向に沿って硫酸バリウムなどのX線造影剤が添加された白色帯状部分7が対象の位置に形成されている。これは、カテーテルを体内に挿入する際のX線造影を可能とし、また栄養剤などの流下状態の確認のためのものである。このようなチューブは、1, 2-PBD樹脂100重量部当り20重量部程度の硫酸バリウムなどが添加された1, 2-PBD樹脂と硫酸バリウムなどが添加されていない1, 2-PBD樹脂を用い、通常の2色押出成形によって製造することができる。

【0021】経腸栄養（補給用）カテーテル1は、チューブ2の外径が、通常1.5～5mm、内径が0.7～3mm程度で、全長は、120cm程度であり、チューブには挿入先端部の位置が確認できるように数箇所に挿入深度マーク6が印刷されている（例えば、カテーテル先端より、45cmの位置には1本線、55cmの位置には2本線などの）。

【0022】本発明の製造法により得られた医療用チューブを用いた経腸栄養（補給用）カテーテル1は、透明性、適度な可撓性、体内への挿入容易性や薬剤非吸着性、体内長期間留置可能性などの優れた性能を有している。

【0023】次に、輸液注入ラインについて説明する。輸液注入ラインは、輸液バッグや瓶からチューブを介して栄養剤などを連続して病人に補給しながら、チューブに設けた側注管から、例えば抗ガン剤などの薬剤を断続的に栄養剤に注入、混合して病人に投与するために使用され、薬剤の種類に応じた個数の側注管が設置される。図3に輸液注入ラインの1例の正面図を示す。輸液注入ライン8は、その先端の輸液バッグなどに刺し込む瓶針9、輸液の滴下を確認するための滴下筒10、側注管11および除菌フィルター12を構成部材とし、各部材間がチューブ13で連結して構成されている。また、チューブ13を押圧して輸液量をコントロールするためのローラクランプ14が、チューブに外装されている。瓶針9および滴下筒10以外の部材の配置は多様である。また、必要により、チューブ13を押圧して閉管状態とすることで輸液の流下を一時的に停止させるストッパー15なども設置される。輸液注入ライン8の他端先端には病人への輸液の投与の仕方によって、ルアーテーパあるいはルアーロックに形成された連結部材16が取付けられている。各部材とチューブの連結の固定は、接着剤あるいは融着によって行われる。

【0024】側注管11は、連続してチューブ13内を流下する栄養剤などの輸液に1種又は複数の薬剤をそれぞれ所定の時間間隔で注入するための部材であり、注射針を穿刺して注射器からの薬剤をライン内に注入するためのゴム栓を先端に有する直管と輸液が流下するL字型の曲管とが直管の側部に一体に形成された構造を有し、

直管の下端およびL字型曲管の先端は、それぞれチューブ13と連結されている。かかる構造の側注管11は、通常、L字型側注管と称されている。輸液注入ライン8に使用するチューブ13は、通常、内径が2.2～3.7mm程度で、肉圧は0.7～1mm程度あり、上記の各部材間のチューブの長さは種々である。また、輸液注入ラインの全長は、通常、80～200cm程度である。

【0025】本発明の方法で得られた医療用チューブを用いて輸液注入ラインを構成する場合には、上記の各部材を連結する全てのチューブ（従来は主として軟質塩化ビニル樹脂製）を本発明の医療用チューブで置き換えても、また、L字型側注管から注入される薬剤がチューブ内面に吸着される恐れがある場合には、その薬剤が注入されるL字型側注管以降のチューブを本発明の医療用チューブで置き換えてもよい。経済的には後者の置換が好ましい。

【0026】本発明の方法で得られた医療用チューブを用いて構成された輸液注入ラインは、注入される薬剤が極性が強く、チューブ内面に吸着される恐れのある場合に特に有効である。

【0027】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0028】実施例1～3、比較例1

1, 2-PBD樹脂（JSR社製RB820）およびそれに対して0.1%のオレイオアミドとを120～130℃で混合した。この混合物を一軸押出機にて130～140℃で混練および押出を行い、外径約2.7mm、内径約1.7mmの経腸栄養カテーテル用のチューブを作製した。押出成形は良好で、溶融物のダイスへの粘着（タッキング）もなく、表面が滑らかで、光沢のあるチューブが成形できた。得られたチューブをプラズマ処理装置（京都電子計測社製、円筒型：直径15cm、長さ150cm）を用い、窒素ガス気流下、圧力1mmHg（133Pa）、パワー220W、30℃で15分、30分および40分の条件でプラズマ処理した。

【0029】プラズマ処理したチューブおよび未処理チューブを、それぞれ適当な長さに切断し、これらを自動引張試験機のクランプに、クランプ間の長さが20mmとなるように取り付け、100mm/minの引張り速度で伸長させ、25%伸長時の応力、引張り強さ（破断時の応力）および破断時の伸びを測定した。以上の測定結果を表1に示す。表1から、プラズマ処理を施した1, 2-PBD樹脂性チューブ（実施例1～3）は、プラズマ処理を施さないチューブ（比較例1）に比べて、25%応力が低下し、引張り強さが増大していることから、チューブの強度を低下させることなく柔軟性が増加したことが分かる。経腸栄養カテーテルのチューブに要求される柔軟性は、通常、上記の25%応力が、0.8

～1.2 kgf (7.8～11.8 N)であるから、本発明の医療用チューブは、経腸栄養カテーテルに要求される柔軟性を十分に満足するものである。また、上記のプラズマ処理したチューブで輸液注入ラインを作製した

が、従来の軟質塩化ビニル樹脂製のチューブを用いたものと比べても何ら遜色のないものであった。

【0030】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
プラズマ処理時間 (分)	15	30	45	0
引張り試験				
25 %応力 (kgf)	1.3	1.3	1.2	1.7
(N)	12.7	12.7	11.8	16.7
伸 び (%)	184	178	183	67
引張り強さ (kgf)	4.4	4.5	4.3	3.7
(N)	43.2	44.1	42.1	36.3

【0031】

【発明の効果】以上の本発明によれば、耐酸・アルカリ性、極性薬剤を吸着しない、耐薬剤性に優れた特性と柔軟性を有する医療用チューブが提供される。本発明の医療用チューブは、これらの特性を活かして、経腸栄養（補給用）カテーテルや輸液ラインのチューブに好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 医療用チューブの一例の経腸栄養補給用カテーテルの使用状態を説明する概略図である。

【図2】 図1におけるカテーテルの一部の斜視図である。

【図3】 医療用チューブの一例の輸液ラインを説明する概略図である。

【符号の説明】

1：経腸栄養カテーテル

2：チューブ

3：Y字管

31：直管部

32：側注管

4：オリーブ

41：側孔

5：スタイレット

6：挿入深度マーク

7：白色帯状部分

8：輸液注入ライン

9：瓶針

10：滴下筒

11：側注管

12：除菌フィルター

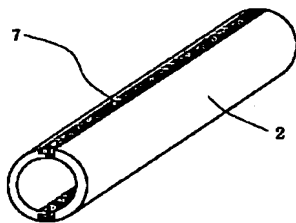
13：チューブ

14：ローラークランプ

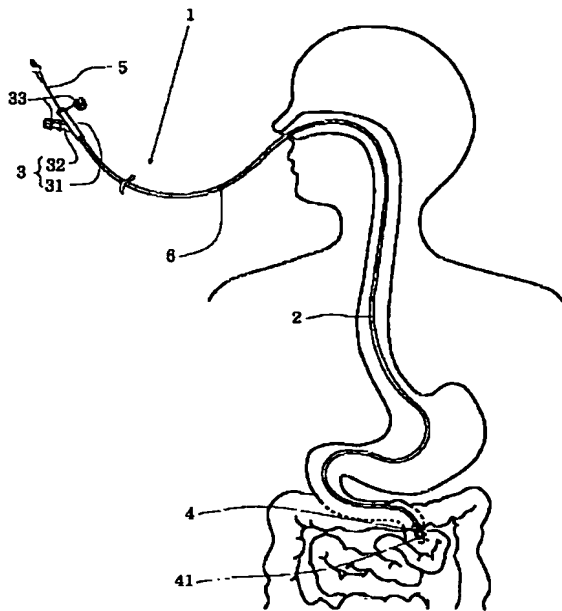
15：ストッパー

16：連結部材

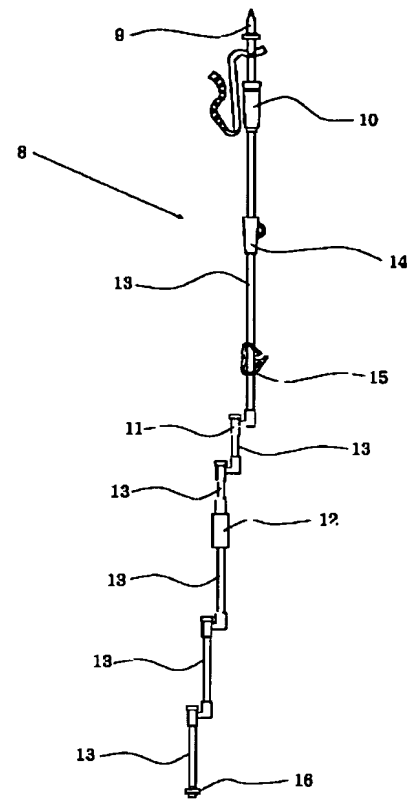
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 08 J 7/00

// C 08 L 9:00

識別記号

C E Q

F I

C 08 L 9:00

A 61 J 1/00

(参考)

3 3 1 A